

EXHIBIT 3

Applicants: Meir Shinitzky et al.

Serial Number: 10/530,776

Filing Date: December 19, 2005

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
25. April 2002 (25.04.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/32824 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C03C 14/00, 8/14

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE01/03340

(22) Internationales Anmeldedatum:
31. August 2001 (31.08.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 43 196.8 1. September 2000 (01.09.2000) DE

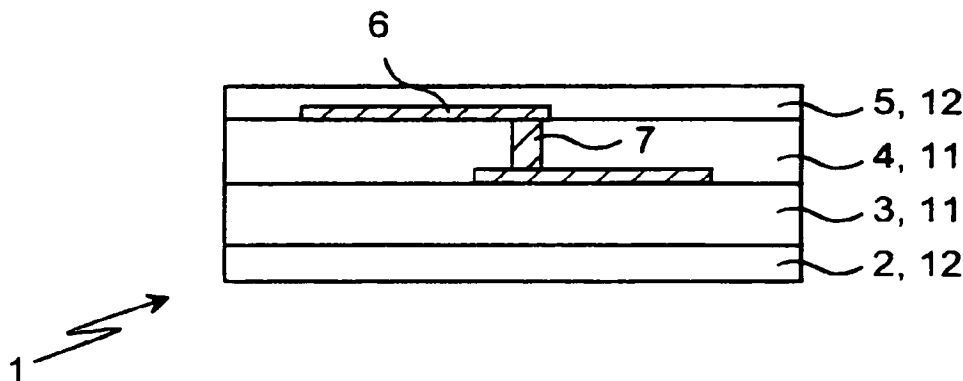
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
Wittelsbacherplatz 2, 80333 München (DE). W.C. HER-
AEUS GMBH & CO. KG [DE/DE]; Heraeusstrasse
12-14, 63450 Hanau (DE). BUNDESANSTALT FÜR
MATERIALFORSCHUNG UND -PRÜFUNG (BAM)
[DE/DE]; Unter den Eichen 87, 12205 Berlin (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHILLER, Wol-
fang, Arno [DE/DE]; Karlstr. 32, 12557 Berlin (DE).
GEMEINERT, Marion [DE/DE]; Schackelster Str.
102, 12683 Berlin (DE). FRITZ, Ulrich [DE/DE];
Paul-Francke-Str. 9, 13156 Berlin (DE). EBERSTEIN,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: GLASS CERAMIC MASS AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: GLASKERAMIKMASSE UND VERWENDUNG DER GLASKERAMIKMASSE



(57) Abstract: The invention relates to a glass ceramic mass containing at least one oxide ceramic containing barium, titanium and at least one rare earth metal Rek; and at least one glass material containing at least one oxide with boron, at least one oxide with silicon and at least one oxide with at least one bivalent metal Me²⁺. The glass ceramic mass is characterised in that the glass material contains at least one oxide with bismuth, especially bismuth trioxide. The oxide ceramic is especially a microwave ceramic of formula BaRek₂Ti₄O₁₂, Rek being neodymium or samarium. The composition of the oxide ceramic remains essentially constant during the sintering of the glass ceramic, enabling the material properties of the glass ceramic mass, such as permittivity (20 - 80), quality (800 - 5000) and Tkf (± 20 ppm/K) to be specifically predetermined. The glass ceramic mass is characterised by a densification temperature of under 910 °C and can be therefore suitable for use in LTCC (low temperature cofired ceramics) technology, for integrating a passive electrical component in the volume of a multilayered ceramic body. Silver in particular can be used as an electroconductive material in this case.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Glaskeramikmasse mit mindestens einer Oxidkeramik, die Barium, Titan und mindestens ein Seltenerdmetall Rek aufweist, und mindestens einem Glasmaterial, das mindestens ein Oxid mit Bor, mindestens ein Oxid mit Silizium und mindestens ein Oxid mit mindestens einem zweiwertigen Metall Me²⁺ aufweist. Die Glaskeramikmasse ist dadurch gekennzeichnet, dass das Glasmaterial mindestens ein Oxid mit Bismut aufweist. Das Oxid mit Bismut ist insbesondere Bismuttrioxid. Die Oxidkeramik ist insbesondere eine Mikrowellenkeramik der formalen Zusammensetzung BaRek₂Ti₄O₁₂, wobei Rek Neodym oder Samarium ist. Die

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

Applicants: Meir Shinitzky et al.

Serial No.: 10/530,776

Filed: December 19, 2005

Exhibit 3



Markus [DE/DE]; Prager Str. 7, 10779 Berlin (DE).
 PREU, Gabriele [DE/DE]; Pariser Str. 33, 81667
 München (DE). WERSING, Wolfram [DE/DE]; Preysing
 Str. 9; 81667 München (DE). DERNOVSEK, Oliver
 [DE/DE]; Franziskanerstr. 11, 81669 München (DE).
 MODES, Christina [DE/DE]; Im Burgfeld 122, 60439
 Frankfurt (DE).

(74) **Gemeinsamer Vertreter:** SIEMENS AKTIENGE-
 SELLSCHAFT; Postfach 22 16 34, 80506 München
 (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten (national):** CA, CN, CZ, HU, JP,
 KR, MX, NO, SG, SI, US.

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** europäisches Patent (AT,
 BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
 NL, PT, SE).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die folgenden Bestimmungsstaaten CA, CN, CZ, HU, JP, KR, MX, NO, SG, SI, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die folgenden Bestimmungsstaaten CA, CN, CZ, HU, JP, KR, MX, NO, SG, SI, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)
- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die folgenden Bestimmungsstaaten CA, CN, CZ, HU, JP, KR, MX, NO, SG, SI, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)
- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii) für alle Bestimmungsstaaten
- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii) für alle Bestimmungsstaaten
- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii) für alle Bestimmungsstaaten
- Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Zusammensetzung der Oxidkeramik bleibt während des Sinterns der Glaskeramikmasse im Wesentlichen konstant. Somit lassen sich die Materialeigenschaften der Glaskeramikmasse wie Permittivität (20 - 80), Güte (800 - 5000) und Tkf (± 20 ppm/K) definiert voreinstellen. Die Glaskeramikmasse zeichnet sich durch eine Dichtbrandtemperatur von unter 910°C aus und kann deshalb in der LTCC (low temperature cofired ceramics)-Technologie zur Integration eines passiven elektrischen Bauelement im Volumen eines keramischen Mehrschichtkörpers eingesetzt werden. Insbesondere kann dabei Silber als elektrisch leitfähiges Material eingesetzt werden.

Beschreibung

Glaskeramikmasse und Verwendung der Glaskeramikmasse

5 Die Erfindung betrifft eine Glaskeramikmasse mit mindestens einer Oxidkeramik, die Barium, Titan und mindestens ein Seltenerdmetall Rek aufweist, und mindestens einem Glasmaterial, das mindestens ein Oxid mit Bor, mindestens ein Oxid mit Silizium und mindestens ein Oxid mit mindestens
10 einem zweiwertigen Metall Me_{2+} aufweist. Neben der Glaskeramikmasse wird eine Verwendung der Glaskeramikmasse angegeben.

Eine Glaskeramikmasse der genannten Art ist aus US 5 264 403
15 bekannt. Die Oxidkeramik der bekannten Glaskeramikmasse wird aus Bariumoxid (BaO), Titandioxid (TiO_2), einem Trioxid eines Seltenerdmetalls (Rek_2O_3) und eventuell Bismuttrioxid (Bi_2O_3) hergestellt. Das Seltenerdmetall Rek ist beispielsweise Neodym. Das Glasmaterial der Glaskeramikmasse besteht aus Bortrioxid
20 (B_2O_3), Siliziumdioxid und Zinkoxid (ZnO). Ein Keramikanteil der Oxidkeramik an der Glaskeramikmasse beträgt beispielsweise 90% und ein Glasanteil des Glasmaterials 10 %.

Ein Verdichten der Glaskeramikmasse findet bei einer
25 Sintertemperatur von etwa 950°C statt. Damit eignet sich die Glaskeramikmasse zur Verwendung in der LTCC (low temperature cofired ceramics)- Technologie. Die LTCC-Technologie ist beispielsweise in D. L. Wilcox et al, Proc. 1997 ISAM, Philadelphia, Seiten 17 bis 23 beschrieben. Die LTCC-
30 Technologie ist ein keramisches Mehrschichtverfahren, bei dem ein passives elektrisches Bauelement im Volumen eines keramischen Mehrschichtkörpers integriert werden kann. Das passive elektrische Bauelement ist beispielsweise eine elektrische Leiterbahn, eine Spule, eine Induktion oder ein
35 Kondensator. Eine Integration gelingt beispielsweise dadurch, dass eine dem Bauelement entsprechende Metallstruktur auf einer oder mehreren keramischen Grünfolien aufgedruckt wird,

die bedruckten keramischen Grünfolien übereinander zu einem Verbund gestapelt und der Verbund gesintert. Da keramische Grünfolien mit niedrig sinternder Glaskeramikmasse verwendet werden, kann niedrig schmelzendes, elektrisch hochleitfähiges elementares Metall MeO wie Silber oder Kupfer im Verbund mit der keramischen Grünfolien gesintert werden. Dabei ist eine Funktionsfähigkeit des mit Hilfe der LTCC-Technologie integrierten Bauelements entscheidend von einer dielektrischen Materialeigenschaft der verwendeten Glaskeramik abhängig. Eine derartige Materialeigenschaft ist beispielsweise die Permittivität (ϵ_r), eine Güte (Q) und ein Temperaturgang der Frequenz (T_{kf}).

Bei der bekannten Glaskeramikmasse ist der Glasanteil relativ niedrig, so dass das Verdichten der Glaskeramikmasse durch reaktives Flüssigphasensintern erfolgt. Während des Sinterns bildet sich aus dem Glasmaterial eine flüssige Glasphase (Glasschmelze). Bei einer höheren Temperatur löst sich die Oxidkeramik in der Glasschmelze auf, bis eine Sättigungskonzentration erreicht ist und es zu einer Wiederausscheidung kommt. Durch ein Auflösen und Wiederausscheiden der Oxidkeramik kann sich die Zusammensetzung der Oxidkeramik und damit auch die der Glasphase beziehungsweise des Glasmaterials ändern. Beim Abkühlen kann es zusätzlich zu einer Kristallisation aus der Glasschmelze kommen. Beispielsweise verbleibt dabei ein Bestandteil der Oxidkeramik nach dem Abkühlen in der Glasphase. Wenn sich durch das Verdichten die Zusammensetzung der Oxidkeramik und die des Glasmaterials ändert, ist es schwierig, die Materialeigenschaften der verdichteten Glaskeramikmasse festzulegen und damit die Funktionsfähigkeit des mit Hilfe der LTCC-Technologie integrierte Bauelements zu gewährleisten.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine Glaskeramikmasse mit einer Oxidkeramik anzugeben, deren

Zusammensetzung während eines Sinterns im Wesentlichen gleich bleibt.

Zur Lösung der Aufgabe wird eine Glaskeramikmasse mit
5 mindestens einer Oxidkeramik, die Barium, Titan und
mindestens ein Seltenerdmetall aufweist, und mindestens
einem Glasmaterial, das mindestens ein Oxid mit Bor,
mindestens ein Oxid mit Silizium und mindestens ein Oxid mit
mindestens einem zweiwertigen Metall Me^{2+} aufweist,
10 angegeben. Die Glaskeramikmasse ist dadurch gekennzeichnet,
dass das Glasmaterial mindestens ein Oxid mit Bismut
aufweist.

Die Glaskeramikmasse ist eine glaskeramische Zusammensetzung
15 und unabhängig vom ihrem Zustand. Die Glaskeramikmasse kann
als keramischer Grünkörper vorliegen. Bei einem Grünkörper,
beispielsweise einer Grünfolie, können ein Pulver der
Oxidkeramik und ein Pulver des Glasmaterials mit Hilfe eines
organischen Binders miteinander verbunden sein. Denkbar ist
20 auch, dass die Glaskeramikmasse als Pulvermischung der
Oxidkeramik und des Glasmaterials vorliegt. Darüber hinaus
kann die Glaskeramikmasse als gesinterter Keramikkörper
vorliegen. Beispielsweise besteht ein in einem Sinterprozess
hergestellter keramischer Mehrschichtkörper aus der
25 Glaskeramikmasse. Dieser keramische Mehrschichtkörper kann
einem weiteren Sinterprozess zugeführt werden.

Die Oxidkeramik kann als einzige Phase vorliegen. Sie kann
aber auch aus mehreren Phasen bestehen. Denkbar ist
30 beispielsweise, dass die Oxidkeramik aus Phasen mit einer
jeweils unterschiedlichen Zusammensetzung besteht. Die
Oxidkeramik ist somit eine Mischung verschiedener
Oxidkeramiken. Denkbar ist auch, dass eine oder mehrere
Ausgangsverbindungen einer Oxidkeramik vorliegen, die während
35 des Sinterns erst zur eigentlichen Oxidkeramik umgesetzt
werden.

Das Glasmaterial kann ebenfalls eine einzige Phase sein. Beispielsweise ist die Phase eine Glasschmelze aus Bortrioxid, Siliziumdioxid, Zinkoxid und Bismuttrioxid. Denkbar ist auch, dass das Glasmaterial aus mehreren Phasen besteht. Beispielsweise besteht das Glasmaterial aus einer Pulvermischung der angegebenen Oxide. Aus den Oxiden bildet sich während des Sinterns eine gemeinsame Glasschmelze. Denkbar ist auch, dass das Glasmaterial ein Kristallisationsprodukt der Glasschmelze ist. Dies bedeutet, dass das Glasmaterial beispielsweise nach dem Sintern nicht nur als Glasschmelze, sondern auch in kristalliner Form vorliegen kann.

Der grundlegende Gedanke der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Bismutoxid, insbesondere Bismuttrioxid, im Glasmaterial einzusetzen. Ein Vorteil besteht dabei darin, dass eine Erweichungstemperatur T_{soft} des Glasmaterials erniedrigt werden kann. Je niedriger der Glasübergangspunkt liegt, desto tiefer liegt die Sintertemperatur beziehungsweise eine Dichtbrandtemperatur der entsprechenden Glaskeramikmasse. Bei der Dichtbrandtemperatur kann ein nahezu vollständiges Verdichten der Glaskeramikmasse in kurzer Zeit erreicht werden.

Zudem beeinflusst Bismuttrioxid das Auflösen und Wiederabscheiden der Oxidkeramik in der Glasschmelze während des Sinterns in besonders günstiger Weise (beispielsweise durch die niedrigere Dichtbrandtemperatur). Es findet nahezu kein Herauslösen einzelner Bestandteile der Oxidkeramik statt. Die Zusammensetzung der Oxidkeramik ändert sich nicht oder nur geringfügig und kann deshalb sehr gut voreingestellt werden.

Es ist bekannt, dass Bismut, das in der Oxidkeramik vorhanden ist, bei einer erhöhten Temperatur mit elementarem Silber reagiert. Bei einem Einsatz einer bismuthaltigen Oxidkeramik in der LTCC-Technologie unter Verwendung von Silber als

elektrisch leitfähiges Material kann es zu einer unerwünschten, die Funktionsfähigkeit des herzustellenden Bauelements beeinträchtigenden Reaktion kommen. Wenn Bismuttrioxid im Glasmaterial enthalten ist, erniedrigt sich die Dichtbrandtemperatur. Ein Sintern kann bei niedrigeren Temperaturen stattfinden. Somit wird eine Reaktion zwischen Bismut bzw. Bismuttrioxid und elementarem Silber unterdrückt. Wenn zudem der Glasanteil relativ niedrig ist, ist auch relativ wenig Bismut vorhanden, so dass eine merkliche Reaktion zwischen Bismut und Silber nicht stattfindet.

In einer besonderen Ausgestaltung weist die Oxidkeramik eine formale Zusammensetzung $\text{BaRek}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ auf. Die Oxidkeramik der genannten Zusammensetzung wird als Mikrowellenkeramik bezeichnet, da deren Materialeigenschaften (Permittivität, Güte, T_{kf}-Wert) sehr gut geeignet sind für einen Einsatz in der Mikrowellentechnik.

Insbesondere weist das Glasmaterial mindestens ein Oxid mit mindestens einem Seltenerdmetall Reg auf. Das Seltenerdmetall Reg liegt beispielsweise als Trioxid Reg_2O_3 vor. Mit dem Oxid des Seltenerdmetalls Reg kann die Permittivität des Glasmaterials, die zur Permittivität der gesamten Glaskeramikkmasse beiträgt, an die Permittivität der Oxidkeramik angepasst werden. Damit ist eine Glaskeramikkmasse zugänglich, die eine Permittivität von 20 bis 80 oder noch höher aufweist.

Insbesondere sind das Seltenerdmetall Rek und/oder das Seltenerdmetall Reg aus der Gruppe Lanthan und/oder Neodym und/oder Samarium ausgewählt. Denkbar sind auch andere Lantanide oder auch Actinide. Die Seltenerdmetalle Rek und Reg können identisch sein, es können aber auch verschiedenen Seltenerdmetalle sein.

In einer besonderen Ausgestaltung weist die Oxidkeramik das zweiwertige Metall Me^{2+} auf. Insbesondere ist das zweiwertige

Metall Me_{2+} aus der Gruppe Beryllium, Magnesium, Calcium, Strontium,*Barium, Kupfer und/oder Zink ausgewählt. Das zweiwertige Metall Me_{2+} kann als eigene oxidische Phase vorliegen. Insbesondere ist das zweiwertige Metall Me_{2+} eine
5 Dotierung der Oxidkeramik. In der Oxidkeramik bewirkt das zweiwertige Metall Me_{2+} eine wesentliche Absenkung der Sintertemperatur der Oxidkeramik. Zudem können die dielektrischen Materialeigenschaften der Oxidkeramik gesteuert werden. Beispielsweise ist die Oxidkeramik der
10 Zusammensetzung $\text{BaRek}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ mit Zink dotiert. Das zweiwertige Metall Me_{2+} kann wie das Oxid des Bismuts eine Unterdrückung des Herauslösens einzelner Bestandteile der Oxidkeramik während des Sinterns bewirken. Es hat sich gezeigt, dass es besonders günstig ist, wenn die Oxidkeramik mit dem
15 zweiwertigen Metall Me_{2+} dotiert ist, das auch im Glasmaterial vorkommt. Insbesondere ist hier Zink als zweiwertiges Metall Me_{2+} zu erwähnen. Zink hat einen besonders günstigen Einfluss auf das reaktive Flüssigphasensintern und einen dabei auftretenden Auflösungs-
20 und Wiederabscheidungsprozess.

In einer weiteren Ausgestaltung weist das Glasmaterial neben dem Oxid des Siliziums als vierwertiges Metall mindestens ein Oxid mindestens eines weiteren vierwertigen Metalls Me_{4+} auf.
25 Neben dem Siliziumdioxid verfügt das Glasmaterial über mindestens ein weiteres Dioxid eines vierwertigen Metalls. Das weitere vierwertige Metall Me_{4+} ist insbesondere aus der Gruppe Germanium und/oder Zinn und/oder Titan und/oder Zirkonium ausgewählt. Neben Siliziumdioxid unterstützen die
30 Oxide der genannten vierwertigen Metalle eine Glasigkeit des Glasmaterials. Dies bedeutet, dass mit Hilfe dieser Oxide, wie im Übrigen auch mit den Oxiden der oben genannten zweiwertigen Metalle Me_{2+} , eine Viskositäts-Temperatur-Charakteristik des Glasmaterials gesteuert wird.
35 Beispielsweise lässt sich die Erweichungstemperatur T_{soft} des Glasmaterials einstellen. Ebenso kann eine Kristallisation des Glasmaterials beeinflusst werden.

In einer besonderen Ausgestaltung setzen sich 100 vol% der Glaskeramikmasse zusammen aus einem Keramikanteil der Oxidkeramik, der ausgewählt ist aus dem Bereich zwischen
5 einschließlich 70 vol% bis einschließlich 95 vol%, und einem Glasanteil des Glasmaterials, der ausgewählt ist aus dem Bereich zwischen einschließlich 30 vol% bis einschließlich 5 vol%. Wenn die Glaskeramikmasse einem Sintern unterzogen wird, findet das oben erwähnte reaktive Flüssigphasensintern
10 statt. Bei besonders günstigen Auflösungs- und Wiederausscheideverhalten, wie es insbesondere dann vorliegt, wenn das zweiwertige Metall in der Oxidkeramik und in dem Glasmaterial vorkommt, ist es möglich, den Glasanteil auch unter 5 vol% halten.

15 Insbesondere weisen die Oxidkeramik und/oder das Glasmaterial ein Pulver mit einer mittleren Partikelgröße (D_{50} -Wert) auf, die aus dem Bereich zwischen einschließlich $0,1 \mu\text{m}$ und einschließlich $1,5 \mu\text{m}$ ausgewählt ist. Die mittlere
20 Partikelgröße wird auch als Halbwertspartikelgröße bezeichnet. Zum Einhalten eines sehr geringen Glasanteils ohne Einschränkung bezüglich des Auflösungs- und Wiederausscheideverhaltens sind Pulver mit den angegebenen Partikelgrößen von besonderem Vorteil. Die Pulver verfügen
25 über eine große für das reaktive Flüssigphasensintern notwendige reaktive Oberfläche.

Üblicherweise wird zur Erniedrigung der Sintertemperatur und zur Erhöhung der Permittivität der Glaskeramikmasse dem
30 Glasmaterial Bleioxid (PbO) zugegeben. Mit der vorliegenden Erfindung beträgt ein Bleioxidanteil und/oder ein Cadmiumoxidanteil an der Glaskeramikmasse und/oder der Oxidkeramik und/oder dem Glasmaterial maximal $0,1 \%$, insbesondere maximal 1 ppm. Vorzugsweise ist aus
35 Umweltgesichtspunkten der Anteil von Bleioxid und Cadmiumoxid nahezu Null. Mit der vorliegenden Erfindung gelingt dies ohne

wesentliche Einschränkung der Materialeigenschaften der Glaskeramikmasse.

In einer besonderen Ausgestaltung weist die Keramikmasse eine
5 Dichtbrandtemperatur von maximal 950°C und insbesondere von
maximal 910°C oder 890°C auf. Insbesondere ist dabei eine
Glaskeramikmasse zugänglich mit einer Permittivität, die aus
dem Bereich von einschließlich 20 bis einschließlich 80
ausgewählt ist, einer Güte, die aus dem Bereich von
10 einschließlich 800 bis einschließlich 5000 ausgewählt ist,
und einem T_{kf}-Wert, der aus dem Bereich von einschließlich -
20 ppm/K bis einschließlich + 20 ppm/K ausgewählt ist. Die
Glaskeramikmasse ist mit diesen Materialeigenschaften
hervorragend für den Einsatz in der Mikrowellentechnik
15 geeignet.

Gemäß einem zweiten Aspekt der Erfindung wird ein
Keramikkörper mit einer zuvor beschriebenen Glaskeramikmasse
angegeben. Insbesondere weist der Keramikkörper mindestens
20 ein elementares Metall Me0 auf, das aus der Gruppe Gold
und/oder Silber und/oder Kupfer ausgewählt ist. Vorzugsweise
ist der Keramikkörper ein keramischer Mehrschichtkörper. Zum
Herstellen des Keramikkörpers wird die zuvor beschriebene
Glaskeramikmasse verwendet. Durch den Einsatz vom
25 bismuthaltigen Glasmaterial kann ein Dichtsintern der
Glaskeramikmasse bereits unter 890°C erfolgen. Bei einem
Brennvorgang in Anwesenheit von elementarem Silber kommt es
nicht zu einer störenden Interdiffusion. Insbesondere kann
auf diese Weise ein Keramikkörper in Form eines keramischen
30 Mehrschichtkörpers hergestellt werden. Die Glaskeramikmasse
wird insbesondere in keramischen Grünfolien in der LTCC-
Technologie eingesetzt. Damit sind der LTCC-Technologie
Glaskeramikmassen zur Verfügung gestellt, mit hervorragenden
Materialeigenschaften für die Herstellung von
35 mikrowellentechnischen Bauelementen.

Zusammengefasst ergeben sich mit der Erfindung folgende Vorteile:

- Die Zusammensetzung der Oxidkeramik bleibt während des Sinterns der Glaskeramikmasse im Wesentlichen konstant. Somit lassen sich die Materialeigenschaften der Glaskeramikmasse definiert voreinstellen.
- Ein nahezu komplettes Verdichten (Dichtsintern) der Glaskeramikmasse ist bei einer Temperatur von unter 910°C und sogar unter 890°C möglich.
- Durch geeignete (oxidische) Zusätze zur Oxidkeramik und zum Glasmaterial lassen sich das Sinterverhalten der Glaskeramikmasse und Materialeigenschaften der Glaskeramikmasse gezielt und nahezu beliebig einstellen. So können beispielsweise Permittivität, Güte und T_{kf}-Wert in einem jeweils weiten Bereich eingestellt werden unter Einhaltung einer niedrigen Dichtbrandtemperatur.
- Das Verdichten gelingt ohne Einsatz von Bleioxid und/oder Cadmiumoxid.

Anhand eines Ausführungsbeispiels und der dazugehörigen Figur wird die Erfindung im Folgenden beschrieben. Die Figur zeigt einen schematischen, nicht maßstabsgetreuen Querschnitt eines keramischen Körpers mit der Glaskeramikmasse in Mehrschichtbauweise.

Gemäß dem Ausführungsbeispiel ist die Glaskeramikmasse 11 ein Pulver aus einer Oxidkeramik und einem Pulver eines Glasmaterials. Die Oxidkeramik hat die formale Zusammensetzung $\text{BaRek}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Das Seltenerdmetall Rek ist Neodym. Die Oxidkeramik weist als Dotierung ein zweiwertiges Metall Me^{2+} in Form von Zink auf. Zur Herstellung der Oxidkeramik werden entsprechende Mengen an Bariumoxid, Titandioxid und Neodymtrioxid mit etwa einem gew.% Zinkoxid vermennt,

10

calziniert bzw. gesintert und anschließend zum entsprechenden Pulver vermahlen.

Das Glasmaterial weist Bor, Bismut, Silizium und Zink auf.

- 5 Das Glasmaterial zeichnet sich durch folgende Zusammensetzung aus: 27,5 mol% Bortrioxid, 34,8 mol% Bismutoxid, 32,5 mol% Zinkoxid und 6 mol% Siliziumdioxid.

- 10 100 vol% der Glaskeramikmasse setzen sich zusammen aus 90 vol% des Keramikmaterials und 10 vol% des Glasmaterials. Keramikmaterial und Glasmaterial weisen einen D_{50} -Wert von 0,8 μm auf. Die Dichtbrandtemperatur der Glaskeramikmasse beträgt 900°C. Die Permittivität der Glaskeramikmasse beträgt 64, die Güte 820, und der Tkf-Wert 4 ppm/K.

- 15 Die vorgestellte Glaskeramikmasse 11 wird eingesetzt, um mit Hilfe der LTCC-Technologie im Volumen eines keramischen Mehrschichtkörpers 1 ein passives elektrisches Bauelement 6 und 7 zu integrieren. Der auf diese Weise hergestellte
- 20 keramische Mehrschichtkörper 1 weist Keramiksichten 3 und 4 auf, die aus keramischen Grünfolien mit der Glaskeramikmasse 11 hergestellt werden. Die Keramiksichten 2 und 5 weisen eine von der Glaskeramikmasse 11 verschiedenen weitere Glaskeramikmasse 12 auf. Das elektrisch leitfähige Material
- 25 der elektronischen Bauteile ist elementares Metall Me0 in Form von Silber.

Patentansprüche

1. Glaskeramikmasse mit
 - 5 - mindestens einer Oxidkeramik, die Barium, Titan und mindestens ein Seltenerdmetall Re_k aufweist, und
 - mindestens einem Glasmaterial, das mindestens ein Oxid mit Bor, mindestens ein Oxid mit Silizium und mindestens ein Oxid mit mindestens einem zweiwertigen Metall Me_{2+}
- 10 aufweist,
dadurch gekennzeichnet, dass
 - das Glasmaterial mindestens ein Oxid mit Bismut aufweist.
- 15 2. Glaskeramikmasse nach Anspruch 1, wobei die Oxidkeramik eine formale Zusammensetzung $BaRe_kTi_4O_{12}$ aufweist.
3. Glaskeramikmasse nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Glasmaterial mindestens ein Oxid mit mindestens einem
- 20 Seltenerdmetall Re_g aufweist.
4. Glaskeramikmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 3 , wobei das Seltenerdmetall Re_k und/oder das Seltenerdmetall Re_g aus der Gruppe Lanthan und/oder
- 25 Neodym und/oder Samarium ausgewählt sind.
5. Glaskeramikmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Oxidkeramik das zweiwertige Metall Me_{2+} aufweist.
- 30 6. Glaskeramikmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das zweiwertige Metall Me_{2+} aus der Gruppe Beryllium, Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Kupfer und/oder Zink ausgewählt ist.
- 35 7. Glaskeramikmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei das Glasmaterial neben dem Oxid des Siliziums als

- vierwertiges Metall mindestens ein Oxid mit mindestens einem weiteren vierwertigen Metall Me_{4+} aufweist.
8. Glaskeramikmasse nach Anspruch 7, wobei das weitere vierwertige Metall Me_{4+} aus der Gruppe Germanium und/oder Zinn und/oder Titan und/oder Zirkonium ausgewählt ist.
9. Glaskeramikmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei sich 100 vol% der Glaskeramikmasse zusammensetzen aus einem Keramikanteil der Oxidkeramik, der ausgewählt ist aus dem Bereich zwischen einschließlich 70 vol% bis einschließlich 95 vol%, und einem Glasanteil des Glasmaterials, der ausgewählt ist aus dem Bereich zwischen einschließlich 30 vol% bis einschließlich 5 vol%.
10. Glaskeramikmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei die Oxidkeramik und/oder das Glasmaterial ein Pulver mit einer mittleren Partikelgröße aufweisen, die aus dem Bereich zwischen einschließlich 0,1 μm und einschließlich 1,5 μm ausgewählt ist.
11. Glaskeramikmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei ein Bleioxidanteil und/oder ein Cadmiumoxidanteil an der Glaskeramikmasse und/oder der Oxidkeramik und/oder dem Glasmaterial maximal 0,1 %, insbesondere maximal 1 ppm, beträgt.
12. Glaskeramikmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 11, mit einer Dichtbrandtemperatur von maximal 950°C, insbesondere von maximal 890°C.
13. Glaskeramikmasse nach Anspruch 12, mit einer Permittivität, die aus dem Bereich von einschließlich 20 bis einschließlich 80 ausgewählt ist,

13

- einer Güte, die aus dem Bereich von einschließlich 800 bis einschließlich 5000 ausgewählt ist, und
- einem Tkf-Wert, der aus dem Bereich von einschließlich - 20 ppm/K bis einschließlich + 20 ppm/K ausgewählt ist.

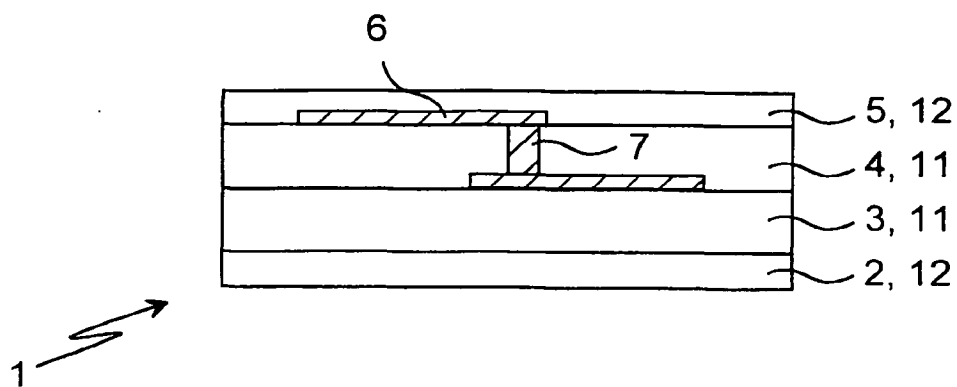
5

14. Keramikkörper mit einer Glaskeramikmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 13.
15. Keramikkörper nach Anspruch 14, mit mindestens einem elementaren Metall Me0, das aus der Gruppe Gold und/oder Silber und/oder Kupfer ausgewählt ist.
16. Keramikkörper nach Anspruch 13 oder 14, wobei der Keramikkörper ein keramischer Mehrschichtkörper ist.

10

1/1

FIG



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 01/03340

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C03C14/00 C03C8/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, INSPEC, PAJ, WPI Data, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 577 067 A (TDK CORP) 5 January 1994 (1994-01-05) page 2, line 37 -page 5, line 7; tables ---	1-4, 7-16
P, X	DERNOVSEK O ET AL: "LTCC glass-ceramic composites for microwave application" ELECTROCERAMICS VII'00, PORTOROZ, SLOVENIA, 3-6 SEPT. 2000, vol. 21, no. 10-11, pages 1693-1697, XP004301752 Journal of the European Ceramic Society, 2001, Elsevier, UK ISSN: 0955-2219 page 1693 -page 1694 ---	1-4, 9-16
A	DE 100 03 264 A (MURATA MANUFACTURING CO) 3 August 2000 (2000-08-03) claims; examples ---	1-16
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents *

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 December 2001

Date of mailing of the international search report

03/01/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Bommel, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 01/03340

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 264 403 A (YANO SHINSUKE ET AL) 23 November 1993 (1993-11-23) cited in the application claims; examples ---	1-16
A	JP 08 073239 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO LTD) 19 March 1996 (1996-03-19) cited in the application abstract; tables ---	1-16
A	US 4 447 855 A (LAGRANGE ALAIN ET AL) 8 May 1984 (1984-05-08) claims; examples -----	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 01/03340

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0577067	A	05-01-1994	JP 2711618 B2	10-02-1998
			JP 6024795 A	01-02-1994
			DE 69327747 D1	09-03-2000
			DE 69327747 T2	31-08-2000
			EP 0577067 A2	05-01-1994
			US 5378662 A	03-01-1995
DE 10003264	A	03-08-2000	JP 2000281436 A	10-10-2000
			DE 10003264 A1	03-08-2000
US 5264403	A	23-11-1993	JP 2781500 B2	30-07-1998
			JP 5319920 A	03-12-1993
			JP 2781501 B2	30-07-1998
			JP 5319921 A	03-12-1993
			JP 2786977 B2	13-08-1998
			JP 5319922 A	03-12-1993
			DE 69212097 D1	14-08-1996
			DE 69225450 D1	18-06-1998
			DE 69225450 T2	12-11-1998
			EP 0534801 A1	31-03-1993
			EP 0534802 A1	31-03-1993
			JP 2613722 B2	28-05-1997
			JP 6040767 A	15-02-1994
			US 5304521 A	19-04-1994
			US 5458981 A	17-10-1995
			US 5350721 A	27-09-1994
			US 5488019 A	30-01-1996
			US 5479140 A	26-12-1995
			US 5485132 A	16-01-1996
			US 5493262 A	20-02-1996
			US 5292694 A	08-03-1994
JP 08073239	A	19-03-1996	NONE	
US 4447855	A	08-05-1984	FR 2522870 A1	09-09-1983
			AT 14714 T	15-08-1985
			DE 3360497 D1	12-09-1985
			EP 0088009 A1	07-09-1983

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE 01/03340

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C03C

Beachtliche aber nicht zum Mindestmaßstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, INSPEC, PAJ, WPI Data, COMPENDEX

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
------------	--	---------------------

X EP 0 577 067 A (TDK CORP)
5. Januar 1994 (1994-01-05)
Seite 2, Zeile 37 -Seite 5, Zeile 7;
Tabellen

P,X DERNOVSEK O ET AL: "LTCC glass-ceramic
composites for microwave application"
ELECTROCERAMICS VII'00. PORTOROZ,
SLOVENIA, 3-6 SEPT. 2000.
Bd. 21, Nr. 10-11, Seiten 1693-1697,
XP004301752
Journal of the European Ceramic Society,
2001, Elsevier, UK
ISSN: 0955-2219
Seite 1693 -Seite 1694

1-4.7-16

1-4, 9-16

— / —

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Teil C zu entnehmen

[Y] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Verbindungsgruppen

'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik darstellt, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist.

'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

* Verifizierbarkeit, die geeignet ist, einen Privatmenschen zweifelsfrei erscheinen zu lassen, oder durch die das Verhalten eines Punktes einer anderen im Recherchenbericht genannten Verbindung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Mitteilung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angeeignet ist.

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindungsmäßiger Tätigkeit beruhend betrachtet werden

*Y) Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

* & Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Rechnung: _____

18. Dezember 2001

Abschließend zum internationalen Becherchenbericht:

03/01/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchebehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Bommel, L.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 01/03340

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 100 03 264 A (MURATA MANUFACTURING CO). 3. August 2000 (2000-08-03) Ansprüche; Beispiele ---	1-16
A	US 5 264 403 A (YANO SHINSUKE ET AL) 23. November 1993 (1993-11-23) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele ---	1-16
A	JP 08 073239 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO LTD) 19. März 1996 (1996-03-19) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung; Tabellen ---	1-16
A	US 4 447 855 A (LAGRANGE ALAIN ET AL) 8. Mai 1984 (1984-05-08) Ansprüche; Beispiele -----	1-16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 01/03340

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0577067	A	05-01-1994	JP 2711618 B2 10-02-1998
		JP 6024795 A 01-02-1994	
		DE 69327747 D1 09-03-2000	
		DE 69327747 T2 31-08-2000	
		EP 0577067 A2 05-01-1994	
		US 5378662 A 03-01-1995	
DE 10003264	A	03-08-2000	JP 2000281436 A 10-10-2000
		DE 10003264 A1 03-08-2000	
US 5264403	A	23-11-1993	JP 2781500 B2 30-07-1998
		JP 5319920 A 03-12-1993	
		JP 2781501 B2 30-07-1998	
		JP 5319921 A 03-12-1993	
		JP 2786977 B2 13-08-1998	
		JP 5319922 A 03-12-1993	
		DE 69212097 D1 14-08-1996	
		DE 69225450 D1 18-06-1998	
		DE 69225450 T2 12-11-1998	
		EP 0534801 A1 31-03-1993	
		EP 0534802 A1 31-03-1993	
		JP 2613722 B2 28-05-1997	
		JP 6040767 A 15-02-1994	
		US 5304521 A 19-04-1994	
		US 5458981 A 17-10-1995	
		US 5350721 A 27-09-1994	
		US 5488019 A 30-01-1996	
		US 5479140 A 26-12-1995	
		US 5485132 A 16-01-1996	
		US 5493262 A 20-02-1996	
		US 5292694 A 08-03-1994	
JP 08073239	A	19-03-1996	KEINE
US 4447855	A	08-05-1984	FR 2522870 A1 09-09-1983
		AT 14714 T 15-08-1985	
		DE 3360497 D1 12-09-1985	
		EP 0088009 A1 07-09-1983	